

C/

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261966

P03NM-0530S (43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C08L101/00
// (C08L101/00
C08L 27:18
C08L 21:00
C08L101:06
C08L 51:08)

(21)Application number : 2000-079131

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2000

(72)Inventor : FUJIMOTO HIDEYUKI
KOSHIRAI ATSUNORI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having improved impact strength with a decreased amount of rubber component while keeping excellent characteristics of a thermoplastic resin such as rigidity and heat-resistance.

SOLUTION: The objective thermoplastic resin composition is produced by compounding (A) a thermoplastic resin with (B) polytetrafluoroethylene- containing mixed powder composed of (b1) 0.0001-20 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the component A) of polytetrafluoroethylene having particle diameter of $\leq 10 \mu\text{m}$ and (b2) an organic polymer consisting of a rubbery polymer. The composition can be used in a wide range of fields.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3576448

[Date of registration] 16.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

P03NM-053CN

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261966

(P2001-261966A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 101/00		(C 0 8 L 101/00	
27: 18		27: 18	
21: 00		21: 00	
101: 06		101: 06	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-79131(P2000-79131)

(22) 出願日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤本 英之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 小白井 厚典

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂が本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を維持しつつ、より少量のゴム成分で衝撃強度の向上を図ることができる樹脂組成物。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (A) 100重量部に対して、粒子径が10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン (b1) と有機系重合体 (b2) とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (B) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部となるように配合された熱可塑性樹脂組成物であって、有機系重合体 (b2) がゴム質重合体である。本発明は幅広い用途に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂 (A) 100 重量部に対して、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン (b 1) と有機系重合体 (b 2) とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (B) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が 0.0001~20 重量部となるように配合された熱可塑性樹脂組成物であって、前記有機系重合体 (b 2) がゴム質重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 ゴム質重合体が、エポキシ基を有するものである請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 ゴム質重合体が、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル (メタ) アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、少なくとも一種のエポキシ基含有ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体がグラフト重合したポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂 (A) が、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれる 1 種以上の熱可塑性樹脂を主成分とするものである請求項 1, 2, 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は強度、剛性等の機械的性質を保持しつつ耐衝撃性を改善した熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、加工性の容易さ、機械的特性、その他物理的、化学的特性に優れているため自動車部品、電気・電子機器部品、その他精密機器部品の分野に幅広く使用されている。しかし、耐衝撃強度が低いことから、その改善が望まれている。熱可塑性樹脂の衝撃強度を改善する方法としては多くの提案があるが、その中でも日本国特許第 264113 号に記載されているエポキシ基を有するビニル系単量体をグラフトしたシリコーン/アクリル複合ゴムを配合する方法等は比較的に優れた方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法では高い衝撃強度を得るために必要な量のゴムを配合する場合、熱可塑性樹脂が本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を損なうという欠点があった。本発明は前記課題を解決するためになされたもので、熱可塑性樹脂が本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を維持しつつ、より少量のゴム成分で衝撃強度の向上を図ることができる樹脂組成物を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のポリテ

トラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を熱可塑性樹脂に添加することにより、少量のゴム成分で衝撃強度が著しく向上することを見出し本発明に到達した。本発明の要旨は、熱可塑性樹脂 (A) 100 重量部に対して、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン (b 1) と有機系重合体 (b 2) とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (B) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が 0.0001~20 重量部となるように配合された熱可塑性樹脂組成物であって、有機系重合体 (b 2) がゴム質重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物にある。その際、ゴム質重合体は、エポキシ基を有するものが望ましい。さらに、ゴム質重合体は、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル (メタ) アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、少なくとも一種のエポキシ基含有ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体がグラフト重合したポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が望ましい。また、熱可塑性樹脂 (A) は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれる 1 種以上の熱可塑性樹脂を主成分とするものが望ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる熱可塑性樹脂 (A) とは特に制限はないが、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれる 1 種以上の熱可塑性樹脂を主成分とするものが好ましい。ここで、ポリエステル樹脂とは、樹脂構成成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、 α , β -ビス (4-カルボキシフェノキシ) エタン、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸またはそれらのエステル形成誘導体の 1 種または 2 種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキノン、ビスフェノール A、2,2-ビス (4'-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、キシレングリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、両末端が水酸基である脂肪族ポリエステルオリゴマー等の 1 種または 2 種以上から選ばれたグリコール類とから重縮合反応によって得られるポリエステル樹脂であり、ホモポリエステル、コポリエステルの何れでもよい。コポリエステルを構成するためのモノマー成分としては上記以外に、グリコール酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸

のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトン、バレロラクTONのようなラクTON化合物も使用することができ、また熱可塑性を保持しうる範囲でトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような多官能性エステル形成成分を使用した分岐または、架橋構造を有するポリエステルであっても良い。また、ジブロモテレフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、1,4-ジメチロールテトラブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのエチレンまたはプロピオンオキシサイド付加物のような芳香族核にハロゲン化合物を置換機として有し、かつエステル形成基を有する化合物を用いたハロゲンを有するポリエステルコポリマーも含まれる。また、高融点ハードセグメントと低融点ソフトセグメントのブロック共重合体を構成するポリエステル系エラストマーも使用することができる。このポリエステル系エラストマーとして、例えば、アルキレンテレフタレート単位を主体とするハードセグメントと脂肪族ポリエステルもしくはポリエーテルから成るソフトセグメントとのブロック共重合体が挙げられる。これらのポリエステル樹脂は成分(A)として1種または2種以上を混合して使用することができる。特に好ましいポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびこれらを主たる繰返し単位とする共重合体であり、共重合体を形成するモノマー成分としては、特に好ましくはイソフタル酸、ビスフェノールA、2,2-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(β-ヒドロキシエトキシテトラブロモフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0006】ポリアミド樹脂としては、特に限定はなく、アミノ酸ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸とから構成される熔融重合および熔融成形可能なポリマー全般を意味する。本発明に用いるポリアミド樹脂としては、具体的には、以下のような樹脂が挙げられる。

(1) 炭素原子数4~12の有機ジカルボン酸と炭素原子数2~13の有する有機ジアミンとの重縮合物、たとえばヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との重縮合物であるポリヘキサメチレンアジバミド〔6,6ナイロン〕、ヘキサメチレンジアミンとアゼライン酸との重縮合物であるポリヘキサメチレンアゼラミド〔6,9ナイロン〕、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸との重縮合物であるポリヘキサメチレンセバカミド〔6,10ナイロン〕、ヘキサメチレンジアミンとドデカンジオン酸との重縮合物であるポリヘキサメチレンドデカノアミド〔6,12ナイロン〕、ビス-p-アミノシクロヘキシルメタンとドデカンジオン酸との重縮合物であるポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカン、(2) ω-アミノ酸の重縮合物、たとえばω-アミノウンデカン

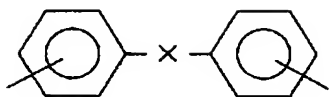
酸の重縮合物であるポリウンデカンアミド〔11ナイロン〕、(3)ラクタムの開環重合物、たとえばε-アミノカプロラクタムの開環重合物であるポリカブラミド〔6ナイロン〕、ε-アミノラウロラクタムの開環重合物ポリラウリックラクタム〔12ナイロン〕などが挙げられる。中でも、ポリヘキサメチレンアジバミド(6,6ナイロン)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(6,9ナイロン)、ポリカブラミド(6ナイロン)が好ましく用いられる。また、本発明では、たとえばアジピン酸とイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから製造されるポリアミド樹脂なども使用することもできるし、さらに、6ナイロンと6,6ナイロンとの混合物のように2種以上のポリアミド樹脂を配合したブレンド物を用いることもできる。上記(1)のポリアミド樹脂は、たとえば炭素原子数4~12の有機ジカルボン酸と炭素原子数2~13の有する有機ジアミンとを等モル量重縮合させることによって調製することができる。また、必要に応じて、ポリアミド樹脂中のカルボキシ基がアミノ基より過剰となるように有機ジカルボン酸を有機ジアミンよりも多量に使用することもできるし、逆に、ポリアミド樹脂中のアミノ基がカルボキシ基よりも過剰となるように有機ジカルボン酸を有機ジアミンよりも少量で使用することもできる。上記有機ジカルボン酸としては、具体的には、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などが挙げられる。上記有機ジアミンとしては、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどが挙げられる。また、上記(1)のポリアミド樹脂は、上記方法と同様にして、エステル、酸塩化物等のカルボン酸を生成しうる誘導体と、アミン塩等のアミンを生成しうる誘導体とから調製することもできる。上記(2)のポリアミド樹脂は、たとえばω-アミノ酸を少量の水の存在下に加熱して重縮合させることによって調製することができる。多くの場合、酢酸などの粘度安定剤を少量加える。上記(3)のポリアミド樹脂は、たとえばラクタムを少量の水の存在下に加熱して開環重合させることによって調製することができる。多くの場合、酢酸などの粘度安定剤を少量加える。

【0007】本発明に用いられ得るポリアリーレンサルファイド樹脂とは、一般式がー(Ar-S)ーで示される繰返し単位〔式中、Arは次式で示されるもの、

〔化1〕



又は



(Xは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、または低級アルキル側鎖を有していてもよい主鎖炭素数1~5のアルキル基を示す。) およびこれらの芳香環に1~8個のハロゲンやメチル基等の置換基を有するものから選ばれる1種以上である。)を主要構成単位として有する重合体であり、直鎖構造のみからなるものであってもよく、熔融加工性を有している限りは架橋構造をとっていてもよい。

【0008】本発明に用いるポリオレフィン樹脂は、例えばラジカル重合、イオン重合等で得られるオレフィン系単量体の単独重合体または共重合体、優位量のオレフィン系単量体と劣位量のビニル系単量体との共重合体、オレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体等を主成分とするものが挙げられ、これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。触媒としてはチーグラ触媒、クロム触媒、メタロセン触媒など公知のものが用いられる。ここでいうオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられ、特にエチレン、プロピレンが好ましい。上記オレフィン系単量体の単独重合体または共重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン等を挙げることができる。また、これらのオレフィン系重合体は、単独または2種以上組み合わせ使用される。これらの中でポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体からなる群より選ばれる1種または2種以上の混合物を主成分とするポリオレフィン樹脂が特に好ましい。

【0009】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)は粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン(b1)と有機系重合体(b2)とからなり、粉体中でポリテトラフルオロエチレンは粒子径が $10\mu\text{m}$ よりも大きい凝集体となっていないことおよび、有機系重合体がゴム質重合体であることが必要である。このようなポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体としては、次の(i)~(iii)が好ましい。

(i)粒子径が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液

とを混合して凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの。

(ii)粒子径が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの。

(iii)粒子径が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの。

【0010】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)を得るために用いる、粒子径が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィンや、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等の含フッ素アルキル(メタ)アクリレートをを用いることができる。共重合成分の含量は、テトラフルオロエチレンに対して10重量%以下であることが好ましい。ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭フロロポリマーズ社製のフルオンAD-1、AD936、ダイキン工業社製のポリフロンD-1、D-2、三井デュポンフロケミカル社製のテフロン30J等を代表例として挙げるができる。

【0011】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)を得るために用いる有機系重合体(b2)とはゴム質重合体であり、熱可塑性樹脂の衝撃強度向上に有効なものであれば特に制限はない。ゴム質重合体とは室温でゴム状であるポリマーであり、ガラス転移温度 -20°C 以下のものが好ましい。具体的には、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソブレン-イソブチレン共重合体などのジエン系共重合体、n-ブチルアクリレートおよびこれらと共重合し得るアクリル酸エステル単量体との共重合体であるアクリレートゴム、ジメチルシロキサン単位を主成分とするシリコンゴム、シリコンとアクリレートとのシリコン/アクリル複合ゴム等を挙げることができる。これらの中でも、シリコン/アクリル複合ゴムが好ましい。

【0012】ゴム質重合体は、熱可塑性樹脂(A)中での分散性の観点からエポキシ基を有することが特に好ま

しい。エポキシ基を有するゴム質重合体としては特に制限はなく、エポキシ基を有するコアシェル粒子あるいは、エポキシ基を有するエラストマー等を使用し得る。ここでいう、エポキシ基を有するコアシェル粒子とは、ゴム状ポリマーの存在下、エポキシ基含有ビニル系単量体および必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体を重合して得られる共重合体である。エポキシ基を有するエラストマーとしては、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体等の直鎖状共重合体、あるいはこれら直鎖状共重合体を主鎖として、ポリスチレンあるいはポリメタクリル酸メチルを側鎖とするグラフト共重合体を挙げることができる。上記ゴム質重合体の中では、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、少なくとも1種のエポキシ基含有ビニル系重合体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系重合体が特に好ましい。本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）中に占めるポリテトラフルオロエチレンの含有割合は、0.1～90重量%であることが好ましい。本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、粒子径が10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン（b1）と有機系重合体（b2）とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001～20重量部となるように配合されたものである。0.0001重量部未満では衝撃強度の改良効果が乏しく、また、20重量部を超えると熔融時の流動性が低下しすぎる場合がある。

【0013】本発明の樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲で、顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強剤や充填材、2,6-ジブチル-4-メチルフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）などのフェノール系酸化防止剤、トリス（ミックスド、モノおよびジニルフェニル）ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイトなどのフォスファイト系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートジアステリアルチオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス（2,2,6,6）-テトラメチル-4-ピペリジニルなどの光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、エチレンビスステアリアルアミド、金属石鹸などの滑剤、およびテトラブROMフェノールA、デカブROMフェノールオキサイド、TBAエポキシオリゴマー、TBAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモンなどの難燃剤などの各種添加剤を適宜配合することにより、さ

らに望ましい物性、特性に調節することができる。さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じてポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などのビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、およびエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体などオレフィン系ゴムを適宜配合することにより、さらに望ましい物性、特性に調節することができる。

【0014】これら上記した必須成分および所望により任意成分を所定量配合し、ロール、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の通常の混練機で混練して組成物を調製するが、通常はペレット状にするのが好ましい。このようにして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、様々な成型方法において剛性ならびに衝撃強度が高く、ポリテトラフルオロエチレンのマクロな凝集物がなく成型品の表面性も優れている。本発明の熱可塑性樹脂組成物の加工法としては特に制限はないが、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、押し出し成形、熱成形、発泡成形、熔融紡糸などを挙げることができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる有用な成形体としては特に制限はないが、射出成型品、シート、フィルム、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、熱成形体、発泡体、繊維などを挙げることができる。

【0015】

【実施例】特に断らない限り各記載中の「部」は重量部を、「%」は重量%を示し、諸物性の測定は下記の方法による。

（1）固形分濃度：粒子分散液を170℃で30分乾燥して求めた。

（2）粒子径分布、重量平均粒子径：粒子分散液を水で希釈したものを試料液として、動的光散乱法（大塚電子（株）製ELS800、温度25℃、散乱角90度）により測定した。

（3）アイゾット衝撃強度：射出成形により得た試験片を用い、ASTM D256に従い、厚み3.2mm、ノッチ付で23℃において測定した。

（4）曲げ弾性率：射出成形により得た試験片を用い、ASTM D790に従い、厚み6.4mmにおいて測定した。

（5）熱変形温度：ASTM D648の方法で、1.820MPaの荷重で測定した。

（6）外観：射出成形試験片の表面外観を目視にて観察し、下記の基準にて判定した。

○：表面にブツなし

×：表面にブツ有り

【0016】なお、熱可塑性樹脂（A-1、2）、エポキシ基を有するゴム質重合体（M-1）、及び参考例に示す物質は市販品を使用した。

熱可塑性樹脂（A-1）：ポリブチレンテレフタレート樹脂（三菱レイヨン製タフベツトPBT、N1000）

熱可塑性樹脂（A-2）：ポリエチレンテレフタレート樹脂（三菱レイヨン製ダイヤナイト、PA210）

エポキシ基を有するゴム質重合体（M-1）：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（住友化学製ボン10
ドファーストE）

【0017】参考例1<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-1）の製造>

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2.0部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.0部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで2分間撹拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。一方、コンデンサー及び撹拌翼を備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを仕込み、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを2時間かけて滴下し、滴下終了後3時間温度を維持した後に冷却した。次いでこの反応物を室温で12時間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液中で中和した。このようにして得られたシリコンラテックス（L-1）の固形分濃度は18.1%、重量平均粒子径は32nmであった。シリコンラテックス（L-1）を55.2部採取し、撹拌翼を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水を149.8部加え、窒素置換をした後50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート（BA）90部、アリルメタクリレート0.045部及びクメンヒドロパーオキシド0.36部の混合液を添加した。次いで硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部及び蒸留水5部の混合液を加えラジカル重合を開始して、その後内温50℃で2時間保持してシリコン/アクリル複合ゴムラテックス（S-1）を得た。

（S-1）の固形分濃度は33.2%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は72nmであった。

【0018】ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として旭フロロポリマーズ社製フルオンAD936を用いた。AD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレン100部に対して5部のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むもので

ある。AD936の粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は290nmであった。833部のAD936に蒸留水1167部を添加し、26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液（F-1）を得た。

（F-1）は25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.3%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。複合ゴムラテックス（S-1）を247部採取し、撹拌翼を備えたセパラブルフラスコに入れ、窒素置換後60℃に昇温し、グリシジルメタクリレート（GMA）8部とクメンヒドロペルオキシド0.04部の混合液を8分間で滴下し、内温60℃で1時間保持した後、ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液（F-1）を16部加えた後、メチルメタクリレート（MMA）10部とクメンヒドロペルオキシド0.05部の混合液を15分間で滴下し、内温60℃で2時間保持してラジカル重合を完了し、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-1）のラテックスを得た。（B-1）ラテックスの固形分濃度は37.0%、重量平均粒子径は120nmであった。（B-1）ラテックスを40℃で濃度2%の塩化カルシウム水溶液中に、ラテックスと水溶液の重量比率が1：2となるように添加し、その後、90℃まで昇温して凝固し、水により洗浄を繰り返した後固形分を分離し、80℃で24時間乾燥し、（B-1）の乾粉を得た。（B-1）を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmをこえる凝集体は観察されなかった。

【0019】参考例2～3<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-2～3）の製造>

グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート滴下量を表1に示す量とする以外は参考例1と同様にしてポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-2～3）の乾粉を得た。（B-2～3）を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmをこえる凝集体は観察されなかった。

参考例4～5<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-4～5）の製造>

参考例1で使用した（F-1）の添加量を表1に示す量とする以外は参考例1と同様にしてポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-4～5）の乾粉を得た。B-4～5を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmをこえる凝集体は観察されなかった。

参考例6<エポキシ基を有するゴム質重合体（M-2）

の製造>

参考例1に使用した(F-1)を添加しない以外は参考例1と同様にしてエポキシ基を有するゴム質重合体(M

-2)の乾粉を得た。

【0020】

【表1】

組成(部)	Si	BA	GMA	(F-1)	PTFE	MMA
B-1	8.2	73.8	8	16	4	10
B-2	8.2	73.8	2	16	4	16
B-3	8.2	73.8	10	16	4	8
B-4	8.2	73.8	8	8	2	10
B-5	8.2	73.8	8	32	8	10

【0021】〔実施例1～8、比較例1～7〕熱可塑性樹脂(A-1、2)、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体等を表2に示す割合で配合し、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)によりスクリュウ回転速度200rpmにて押し出し、ペレット状の各熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形機で各種物性測定用試験片を作製し、衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、外観を評価した。結果を表2に示す。比較のために熱可塑性樹脂単独で押出したもの、(比較例1、7)、M

-1を配合したもの(比較例2-4)、M-2を配合したもの(比較例5)、さらにポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(旭ICI社製CD123)を添加したもの(比較例6)を同様に評価した。結果を表2に示す。押出機および射出成形機のシリンダー温度は、PBTの場合は240℃、PETの場合は280℃とし、金型温度はPBTの場合は80℃、PETの場合は120℃とした。

【0022】

【表2】

組成(部)	実施例								比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2															
B-1	5	10	20					100							
B-2				10				10							
B-3					10										
B-4						10									
B-5							10								
M-1										5	10	20			
M-2													10	10	
CD123														1	
衝撃強度(J/m)	190	830	1300	790	810	800	800	580	34	90	140	490	150	150	29
曲げ弾性率(GPa)	2.40	2.25	2.00	2.23	2.23	2.20	2.32	2.07	2.59	2.00	1.84	1.61	2.03	2.04	2.40
HDT(℃)	61	58	52	56	56	55	59	57	65	55	51	40	54	54	65
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

【0023】〔実施例9、比較例8〕熱可塑性樹脂として6,6ナイロン(宇部興産(株)製UBE66ナイロン2020B)を100部、参考例2で得たポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体B-2を15部配合し、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)を用い、シリンダー温度250℃にてペレット化し、得られたペレットを乾燥後、射出成形機でシリンダー温度260℃、金型温度75℃で各種物性測定用試験片を作製し、衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、外観を評価した。ただし熱変形温度の測定は荷重0.455MPaとした。また、比較のため6,6ナイロンのみの場合についても評価した。結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

	実施例9	比較例8
6,6ナイロン(部)	100	100
B-2(部)	15	-
衝撃強度(J/m)	460	48
曲げ弾性率(GPa)	2.35	2.85
熱変形温度(℃)	221	230
外観	○	○

【0025】〔実施例10、比較例9〕熱可塑性樹脂としてポリフェニレンサルファイド(トーブレン社製、トーブレンT-4)を100部、参考例1で得たポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体B-1を15部配合し、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)を用いシリンダー温度300℃にてペレット化し、得られたペレットを乾燥後、射出成形機を

用い、シリンダー温度300℃、金型温度140℃で各種物性測定用試験片を作製し、衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、外観を評価した。また、比較のためポリフェニレンサルファイド（トープレン社製、トープレンT

－4）のみの場合についても評価した。結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

	実施例10	比較例9
ポリフェニレンサルファイド(部)	100	100
B-1(部)	15	—
衝撃強度(J/m)	410	35
曲げ弾性率(GPa)	2.75	3.20
熱変形温度(℃)	109	120
外観	○	○

【0027】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、少量の

ゴム添加で高い衝撃強度を示し、得られる成型品の表面性にも優れ、幅広い用途に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 51:08)

C 0 8 L 51:08)

Fターム(参考) 4J002 AA011 AC032 AC062 AC072
BB031 BB062 BB102 BB121
BB151 BB152 BB171 BB182
BD152 BF022 BG042 BN052
BN172 CD192 CF011 CF031
CF041 CF051 CF061 CF071
CF081 CF101 CF121 CF171
CF181 CF191 CL011 CL031
CN011 CP032 FD010 FD040
FD050 FD070 FD090 FD100
FD130 FD170

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.